

Fritz Knoll, Michael-Frank Müller-Kalben, Jürgen Kohnke und Rolf Appel

Wasserstoff-Deuterium-Austausch am *S*-Äthyl-*S*-methylsulfodiimid und am *N.S.S*-Trimethylsulfodiimid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 30. August 1971)

S-Äthyl-*S*-methylsulfodiimid, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}(\text{NH})_2$ (**1**), und *N.S.S*-Trimethylsulfodiimid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NCH}_3)\text{NH}$ (**2**), tauschen in D_2O ihre zum *S*-Atom α -ständigen Methylprotonen gegen Deuterium aus. Die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien werden mit Hilfe der Protonenresonanz bestimmt. Die *S.S*-Dimethylverbindung folgt dem *Brönsted*schen Katalysegesetz.

Hydrogen-Deuterium Exchange in *S*-Ethyl-*S*-methylsulfodiimide and in *N.S.S*-Trimethylsulfodiimide

S-Ethyl-*S*-methylsulfodiimide, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}(\text{NH})_2$ (**1**), and *N.S.S*-Trimethylsulfodiimide, $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NCH}_3)\text{NH}$ (**2**), exchange in D_2O -solution the protons of the *S*-methyl groups with deuterium. The rates of reaction and activation energies were determined by n.m.r. spectroscopy. The *S.S*-dimethyl compound follows the *Brönsted* catalysis law.

In den beiden vorangegangenen Untersuchungen^{1,2)} wurde über den H/D-Austausch der Alkylprotonen an *S.S*-Dialkylsulfimiden, R_2SNH , *S.S*-Dialkylsulfoximiden, $\text{R}_2\text{S}(\text{O})\text{NH}$, *S.S*-Dialkylsulfodiimiden, $\text{R}_2\text{S}(\text{NH})_2$, sowie an Alkansulfonobis(methylimid)-methylamiden, $\text{RS}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$, in D_2O ohne Fremdbasenzusatz berichtet ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5). Mit Ausnahme des Äthansulfonobis(methylimid)-methylamids, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{NCH}_3)_2\text{NHCH}_3$, tauschten bei den übrigen Verbindungen lediglich die *S*-Methylgruppen ihre Protonen gegen Deuterium aus.

Nachdem sowohl das *S*-Äthyl-*S*-methylsulfodiimid³⁾ (**1**) als auch das *N.S.S*-Trimethylsulfodiimid⁴⁾ (**2**) zugänglich geworden sind, boten auch sie sich für weitere Austauschversuche an.



Die Protonenresonanzdaten der Verbindungen **1** und **2** sind in Tab. 1 niedergelegt.

¹⁾ F. Knoll, J. Gronebaum und R. Appel, Chem. Ber. **102**, 848 (1969).

²⁾ F. Knoll, J. Kohnke und R. Appel, Chem. Ber. **104**, 1747 (1971).

³⁾ M. F. Müller-Kalben, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1969.

⁴⁾ R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. **104**, 2023 (1971).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (τ -Werte) der Verbindungen **1** und **2**, gemessen in Deuteriochloroform bei 38° gegen TMS als internen Standard

Verbindung	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$	CH_3S	CH_3N	HN
1	8.59	6.99	7.00		7.99
2			6.50	7.25	8.30

1 und **2** sind in alkalischer Lösung gegen Hydrolyse stabil. Ihre eigene Basizität katalysiert über Hydroxyl-Ionen in D_2O den Wasserstoff-Deuteriumaustausch der *S*-Alkylprotonen. Mit einem D_2O -Überschuß wird ein pseudomonomolekularer Reaktionsverlauf erreicht. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen keine Konzentrationsabhängigkeit.

Die Messungen wurden mittels der Kernresonanz in der gleichen Weise vorgenommen, wie in den vorausgegangenen Untersuchungen^{1,2)}. Die Ergebnisse des H/D-Austausches sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen zusammengefaßt.

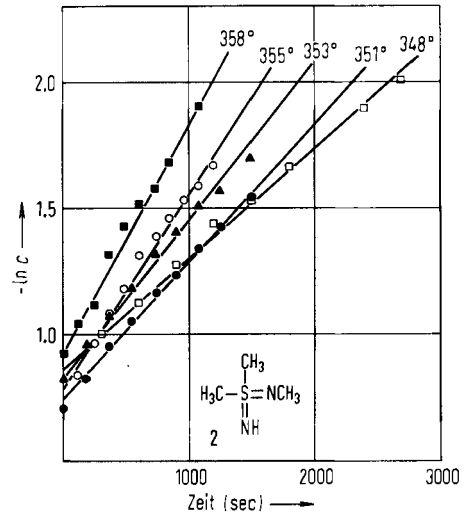
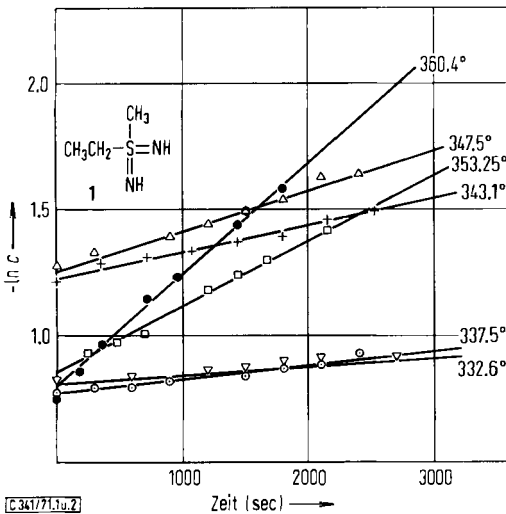


Abbildung 1 und 2. Zeitabhängige Konzentrationsabnahme des *S*-Äthyl-*S*-(*H*)methyl-sulfodiimids (**1**) und des *N*-Methyl-*S,S*-(*H*)dimethyl-sulfodiimids (**2**) in D_2O (Temperaturen in $^\circ\text{K}$)

Weder die zum Schwefelatom α -ständige Methylengruppe der Verbindung **1** noch die Stickstoffmethylgruppe in der Verbindung **2** zeigen einen meßbaren Austauscheffekt. Lediglich die *S*-Methylprotonen sind an einem H/D-Wechsel beteiligt, der sich in der Intensitätsabnahme der NMR-Signale bei $\tau = 7.00$ bzw. 6.50 äußert. Da die Aktivierungsenergien nahezu gleich sind, die Verbindungen aber bei gleicher Temperatur unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten aufweisen (Tab. 2), müssen sie sich in ihren Aktivierungsentropien (ΔS^\ddagger) unterscheiden (Tab. 3).

In der vorangegangenen Untersuchung²⁾ ließ sich zeigen, daß eine Reihe vergleichbarer *S*-Methylverbindungen dem vereinfachten Brönstedtschen Katalysegesetz⁵⁾ folgen. Das Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der H/D-Austauschge-

⁵⁾ H. F. Ebel, Die Acidität der GH-Säuren, S. 30, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1969.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten k , Anfangskonzentrationen c und Aktivierungsenergien E_a des H/D-Austausches an den *S*-Methylgruppen der Verbindung **1** und **2**

Verbindung	T (°K)	k_T (sec ⁻¹) \pm 20 %	c (Mol/l)	E_a (kcal/Mol)
CH ₃ (C ₂ H ₅)S(NH) ₂ (1)	332.6	0.039 · 10 ⁻³	0.445	20.9 \pm 1.2
	337.5	0.049 · 10 ⁻³	0.465	
	343.1	0.105 · 10 ⁻³	0.298	
	347.5	0.157 · 10 ⁻³	0.278	
	353.2	0.259 · 10 ⁻³	0.393	
	360.4	0.462 · 10 ⁻³	0.472	
(CH ₃) ₂ S(NCH ₃)NH (2)	348.0	0.466 · 10 ⁻³	0.447	19.9 \pm 1.7
	351.0	0.515 · 10 ⁻³	0.496	
	353.0	0.617 · 10 ⁻³	0.442	
	355.0	0.785 · 10 ⁻³	0.473	
	358.0	0.899 · 10 ⁻³	0.398	

Tab. 3. pK_{ab} -Werte, Geschwindigkeitskonstanten bei 343°K, Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger bei Standardbedingungen der bisher untersuchten, die Alkylprotonen gegen Deuterium austauschenden Schwefel-Stickstoffverbindungen

Verbindung	pK_{ab}	k_{343} (sec ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger (cl) (korr.)
(CH ₃) ₂ SNH	7.28 ^{1,6)}	0.226 · 10 ⁻²	20.6	-4.1
CH ₃ CH ₂ S(NCH ₃) ₂ NHCH ₃	6.88 ⁷⁾	0.298 · 10 ⁻⁴	21.6	-24.9
CH ₃ S(NCH ₃) ₂ NHCH ₃	6.62 ⁷⁾	0.681 · 10 ⁻³	20.5	-21.5
(2) (CH ₃) ₂ S(NCH ₃)NH	6.32	0.286 · 10 ⁻³	19.3	-15.2
(1) CH ₃ (C ₂ H ₅)S(NH) ₂	5.85	0.105 · 10 ⁻³	20.4	-22.1
(CH ₃) ₂ S(NH) ₂	5.59 ⁸⁾	0.168 · 10 ⁻³	22.0	-20.2
(CH ₃) ₂ S(O)NH	3.10 ¹⁾	0.516 · 10 ⁻⁵	20.3	-22.2

schwindigkeitskonstanten einer Verbindung bei einer bestimmten Temperatur, dem pK_{as} -Wert der austauschenden Säurefunktion und dem pK_{ab} -Wert der katalytisch wirksamen Base her.

$$\lg k_T = A \cdot \lg pK_{as} + B \cdot \lg pK_{ab}$$

Bei den bisher untersuchten *S*-Methylverbindungen ergab sich eine lineare Beziehung bereits zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten und den pK_{ab} -Werten. Numerisch nahm damit die Gleichung folgende Form an:

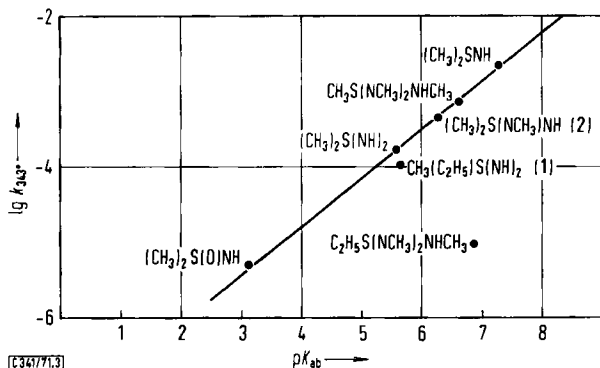
$$\lg k_T = 0.625 \cdot pK_{ab} - 7.32$$

Wie aus der Tab. 3 bzw. Abbild. 3 hervorgeht, folgt nur die Verbindung **2** dieser vereinfachten Form des Gesetzes. Die Äthylgruppe in **1** beeinflusst demnach den pK_{as} -Wert der austauschenden *S*-Methylfunktion in viel stärkerem Maße als eine Substituenteneinführung auf der Stickstoffseite des Moleküls. Selbst der Ersatz einer NH-Funktion durch Sauerstoff oder die Substitution einer *S*-Methylgruppe durch den Methylaminorest bewirkt offenbar keine wesentliche Änderung des pK_{as} -Wertes (Abbild. 3).

⁶⁾ W. Büchner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1969.

⁷⁾ R. G. Laughlin, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2651 (1968)

⁸⁾ D. Hänssgen, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1966.



Abbild. 3. pK_{ab} -Werte der bisher untersuchten Schwefel-Stickstoffverbindungen gegen den $\lg k_{343}$ ($^{\circ}\text{K}$) beim H/D-Austausch in D_2O

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Äthylmethylsulfid wurde von der Fa. Fluka AG/Buchs (Schweiz) bezogen. *N,S,S*-Trimethyl-sulfodiimid (2) stellten wir nach Literaturangaben her⁴⁾.

S-Äthyl-S-methyl-sulfodiimid (1): 1000 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigter Isopropylalkohol werden langsam mit 40 ccm (0.4 Mol) Äthylmethylsulfid in 60 ccm Isopropylalkohol versetzt. Man chloraminiert dieses Gemisch nach Sisler⁹⁾ bei 0° innerhalb von 2.5 Stdn. mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.6 Mol NH_2Cl /Stde. Nach weiteren 2 Stdn. wird filtriert, das Filtrat bei 40° i. Vak. eingeeengt und das verbleibende gelbliche Öl mit 60 ccm einer kaltgesättigten K_2CO_3 -Lösung, 100 ccm Methanol und 300 ccm Aceton behandelt. Danach wird erneut filtriert, wiederum i. Vak. eingeeengt, der Rückstand mit 300 ccm Methylchlorid aufgenommen und die Lösung über Nacht mit MgSO_4 getrocknet. Das Filtrat wird schließlich zur Trockne gebracht und der Rückstand bei 60° i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 17.5 g (41.2%), Schmp. 50.5° .

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (106.2) Ber. C 33.93 H 9.49 N 26.38 S 30.19

Gef. C 33.74 H 9.54 N 26.23 S 30.25

Mol.-Gew. 109 (kryoskop. in Benzol)

1 ist gut löslich in Wasser, Methanol, Acetonitril, Methylchlorid und Benzol. Der pK_a -Wert in Wasser beträgt 5.85.

Der H/D-Austausch bei der Verbindung 1 wurde wie in l. c.¹⁾ ausgeführt. Die außerhalb der Meßzone thermostatisierten Proben wurden in verschiedenen Zeitabständen der elektronischen Signalfächenintegration in einem Varian 56/60 D-Spektrometer zugeführt.

Versuchsdurchführung für die Verbindung 2: Im Gegensatz zum vorher beschriebenen Verfahren erfolgte die Thermostatisierung in diesem Fall innerhalb der Meßzone durch eine Zusatzeinrichtung (V-6040/V-4343) der Firma Varian, die es gestattet, verschiedene Temperaturen im Meßteil einzuhalten. Die Auswertung erfolgte wie bei 1.

⁹⁾ H. H. Sisler, F. T. Neth, R. S. Drago und D. Yaney, J. Amer. chem. Soc. 76, 3906 (1954).